

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/083011 A1

(51) 国際特許分類: C09B 69/02, 23/00, 45/14, 45/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002978

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 24 日 (24.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-053528 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004) JP

特願2004-063296 2004 年 3 月 8 日 (08.03.2004) JP

特願2004-173653 2004 年 6 月 11 日 (11.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒7000907 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相澤 恭 (AIZAWA, Yasushi) [JP/JP]; 〒7000907 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 小山 恵範 (KOYAMA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒7000907 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

野口 綾志 (NOGUCHI, Ayashi) [JP/JP]; 〒7000907 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CYANINE DYESTUFF

(54) 発明の名称: シアニン色素

(57) Abstract: A novel cyanine dyestuff which has a specific structure and exhibits the primary local maximum of absorption in the region of a wavelength longer than 400 nm in the state of a solution. The dyestuff absorbs a visible light having a short wavelength, is excellent in the resistance to light and the solubility in a solvent, and also exhibits thermal characteristics required in new technical fields where organic dyestuff compounds are applied, which results in broadening the width of organic dyestuff compounds capable of being selected as a light absorbing material in the above fields and the like.

(57) 要約: 短波長の可視光を吸収し、耐光性と溶剤への溶解性に優れ、かつ、有機色素化合物が適用させる新分野の要請に応じた熱特性を兼備する新規な有機色素化合物を提供することによって、上記したごとき分野において、吸光材料として選択し得る有機色素化合物の幅を広げることを課題とし、特定の構造を有し、かつ、溶液状態において 400 nm より長波長に主たる吸収極大を示すシアニン色素を提供することによって前記課題を解決する。



WO 2005/083011 A1

明 細 書

シアニン色素

技術分野

- [0001] この発明はシアニン色素に関するものであり、とりわけ、短波長の可視光を吸収する、新規なモノメチン系シアニン色素に関するものである。

背景技術

- [0002] 情報化時代の到来に伴い、短波長の可視光を吸収する有機色素化合物の需要が急増している。その用途は、今や、フィルター用材におけるがごとく、有機色素化合物が可視光を吸収し、遮断する性質を利用する用途から、有機色素化合物を介して可視光のエネルギーを積極的に利用する情報記録、太陽光発電などの分野へと広がることとなった。
- [0003] 斯かる用途へ適用される有機色素化合物が具備すべき特性としては、短波長の可視領域における吸光特性、耐光性が良好であること、溶剤への溶解性が良好であること、そして、用途に応じた熱特性を発揮することなどが挙げられる。これまでに提案された代表的な有機色素化合物としては、例えば、アントラキノン系色素、フタロシアニン色素、シアニン色素などが挙げられるけれども（例えば、特開平11-116611号公報、特開2002-202592号公報、特開2003-167343号公報を参照）、このうち、アントラキノン系色素は吸光特性に難があり、また、フタロシアニン系色素については、吸光特性、溶剤への溶解性ともに難があるとされている。シアニン色素は、これまで、吸光特性、溶解性ともに良好であるものの、耐光性、熱特性に難があるとされていた。
- [0004] 斯かる状況に鑑み、この発明は、短波長の可視光を吸収し、耐光性と溶剤への溶解性に優れ、かつ、有機色素化合物が適用される新分野の要請に応じた熱特性を兼備する新規な有機色素化合物を提供することによって、上記したごとき分野において、吸光材料として選択し得る有機色素化合物の幅を広げることを課題とする。

発明の開示

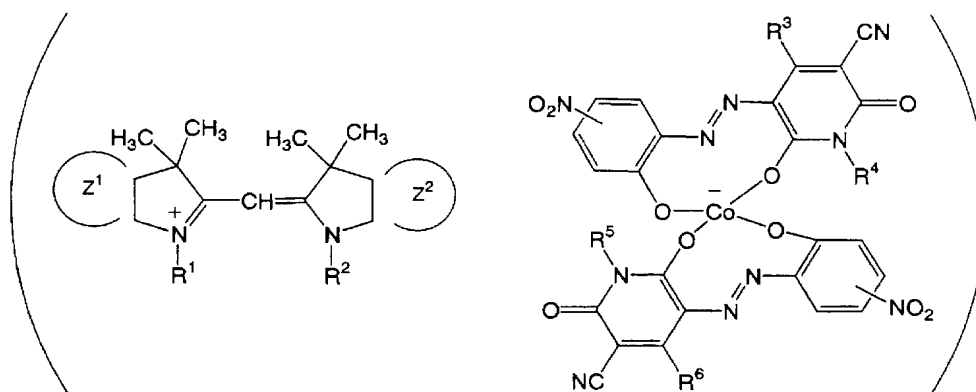
- [0005] 本発明者が、従来、耐光性、熱特性に難があるとされていたシアニン色素に着目し

、鋭意研究し、検索したところ、モノメチン鎖の両端にインドレニン環を有し、対イオンとしてアゾ金属錯体を結合してなるモノメチン系シアニン色素のあるものは、耐光性に優れ、紫乃至緑色域の可視光を効率良く吸収するとともに、諸種の有機溶剤において実用上支障のない溶解性を発揮し、熱特性にも優れていることを見出した。然して、斯かるシアニン色素は、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する新規な吸光材料として、斯かる性質を具備する有機色素化合物を必要とする多種多様の分野において有利に用い得るものであることが判明した。

[0006] すなわち、この発明は、一般式1で表されるシアニン色素を提供することによって前記課題を解決するものである。

[0007] 一般式1:

[化1]



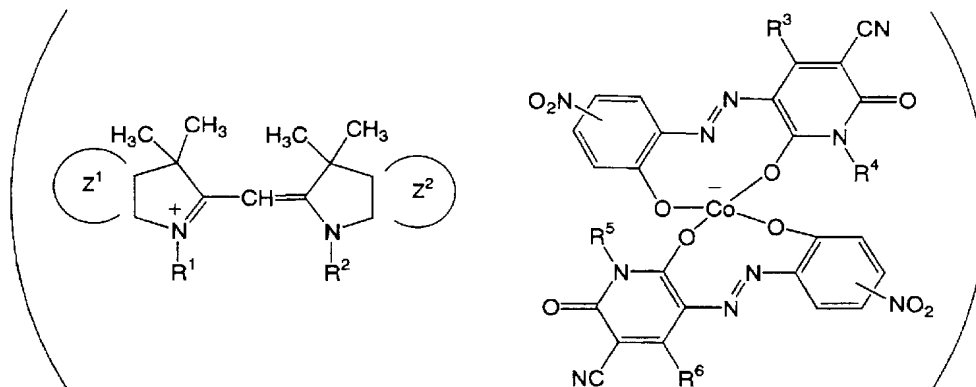
[0008] (一般式1において、 Z^1 及び Z^2 は互いに同じか異なる単環式又は縮合多環式の芳香環を表し、それらの芳香環は置換基を有していてもよい。 R^1 乃至 R^6 は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。)

発明を実施するための最良の形態

[0009] 既述したとおり、この発明は、一般式1で表されるシアニン色素に関するものである。

[0010] 一般式1:

[化2]



[0011] 一般式1において、Z¹及びZ²は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環などの互いに同じか異なる単環式又は縮合多環式の芳香環を表す。この発明の目的を逸脱しない範囲で、斯かる芳香環は置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテン-4-イニル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、

さらには、これらの組み合わせによる置換基が挙げられる。

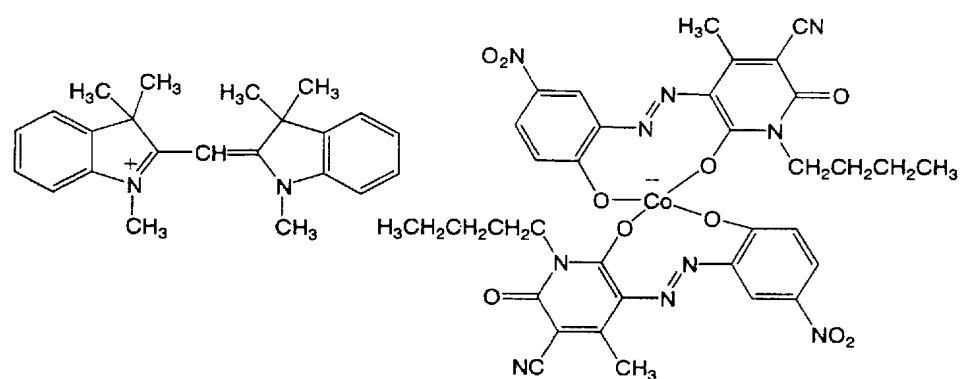
[0012] 一般式1における R^1 乃至 R^6 は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよい。 R^1 乃至 R^6 における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、2-ペンテン-4-イニル基などの直鎖状又は分枝を有する炭素数5までのものが挙げられ、斯かる脂肪族炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。

[0013] なお、一般式1において、アゾ金属錯体の陰イオンにおける二つのニトロ基の結合位置は、アゾ基に対して、オルト位、メタ位、パラ位のいずれであっても構わないけれども、合成上の観点に立つと、メタ位が好ましい。また、 R^3 乃至 R^6 の鎖長は、溶剤の種類にもよるけれども、例えば、有機溶剤においては、一般に、炭素数が多くなるほど溶解性が増大する。

[0014] この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式1乃至13で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、溶液状態において波長400nmより長波長、通常、430乃至550nm付近の紫乃至緑色域に主たる吸収極大を有し、吸収極大波長における分子吸光係数も 1×10^4 以上、通常、 5×10^4 以上と大きいことから、紫乃至緑色域の可視光を効率良く吸収することとなる。用途にもよるけれども、化学式1乃至8で表されるシアニン色素は、上記の範囲において、比較的短波長の可視光を吸収する有機色素化合物を必要とする分野において、また、化学式9乃至13で表されるシアニン色素はやや長波長の可視光を吸収する有機色素化合物を必要とする分野において有用である。

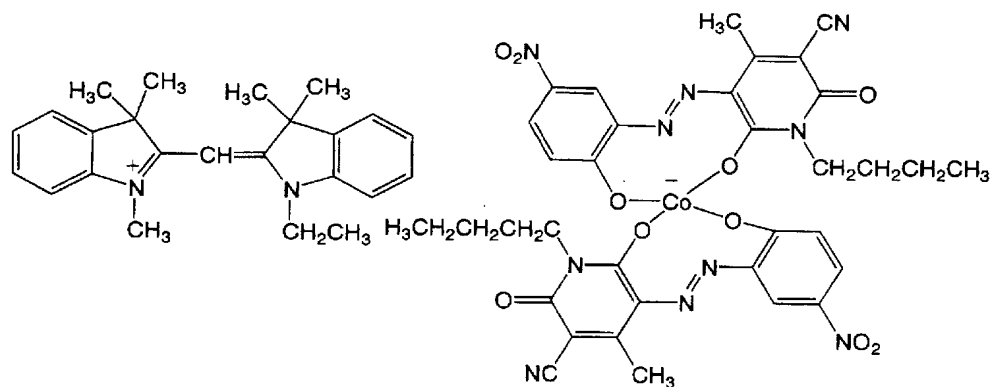
[0015] 化学式1:

[化3]



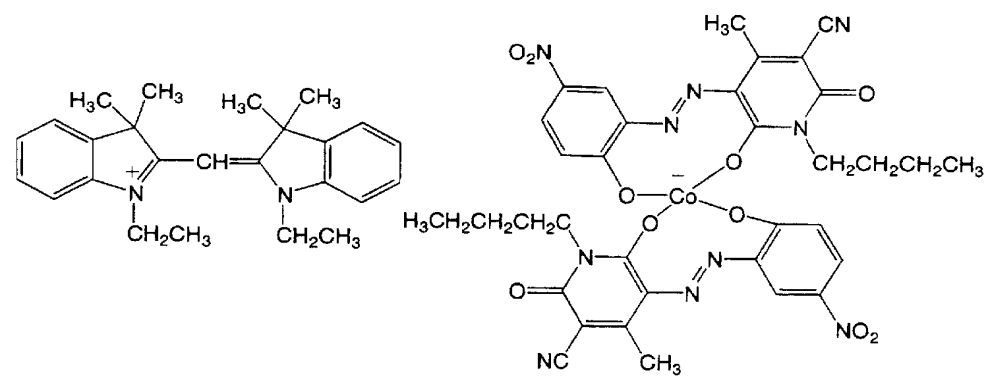
[0016] 化学式2:

[化4]



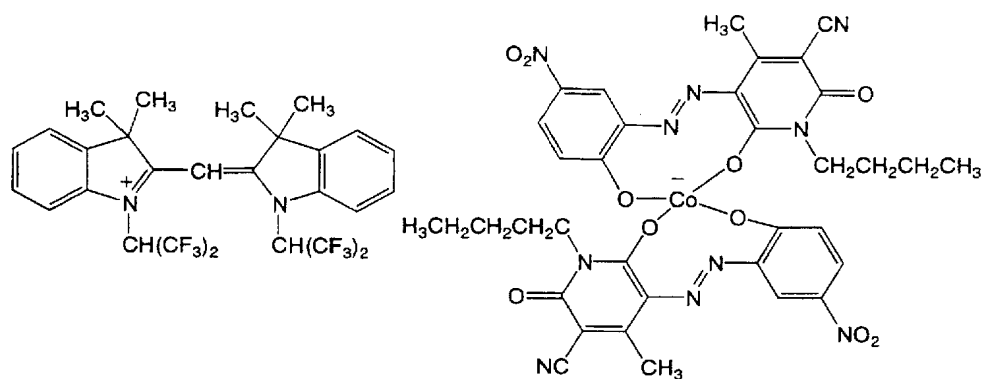
[0017] 化学式3:

[化5]



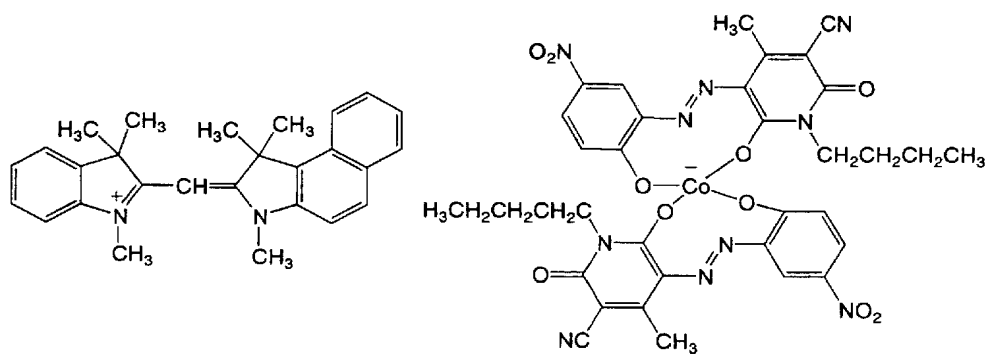
[0018] 化学式4:

[化6]



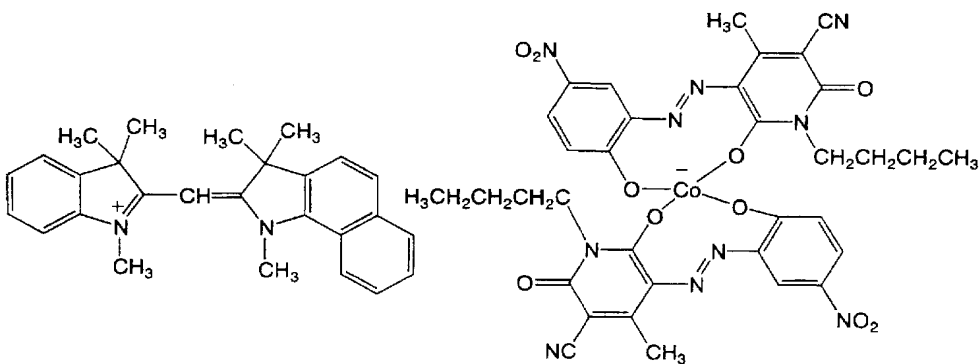
[0019] 化学式5:

[化7]



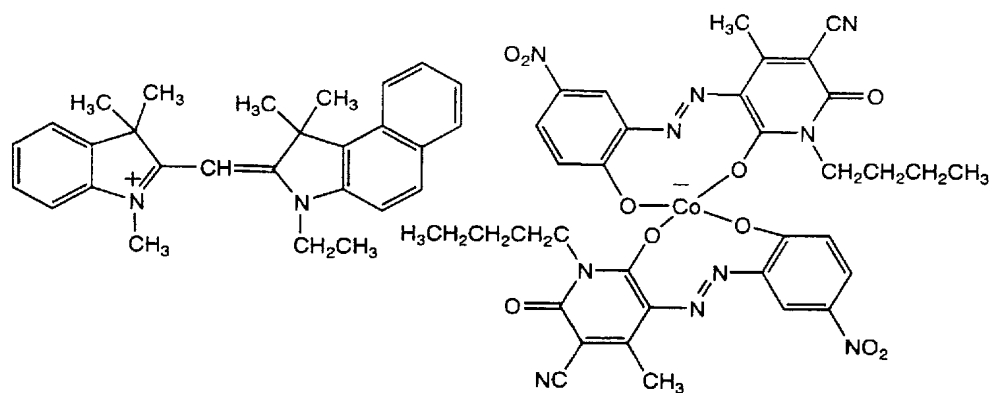
[0020] 化学式6:

[化8]



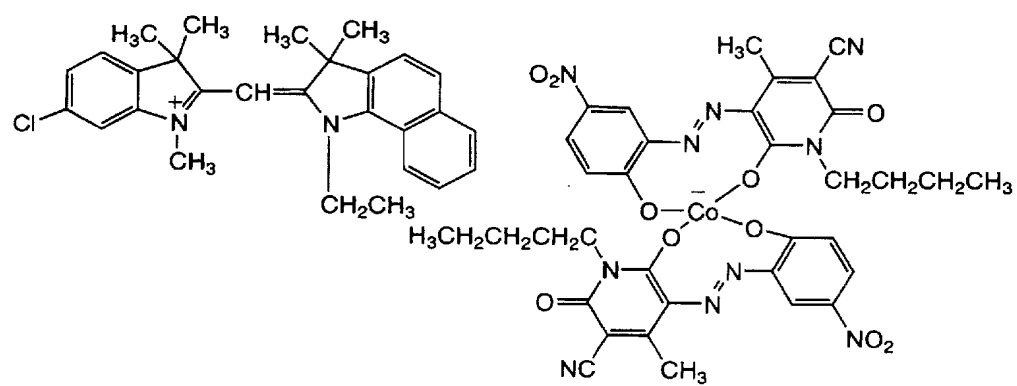
[0021] 化学式7:

[化9]



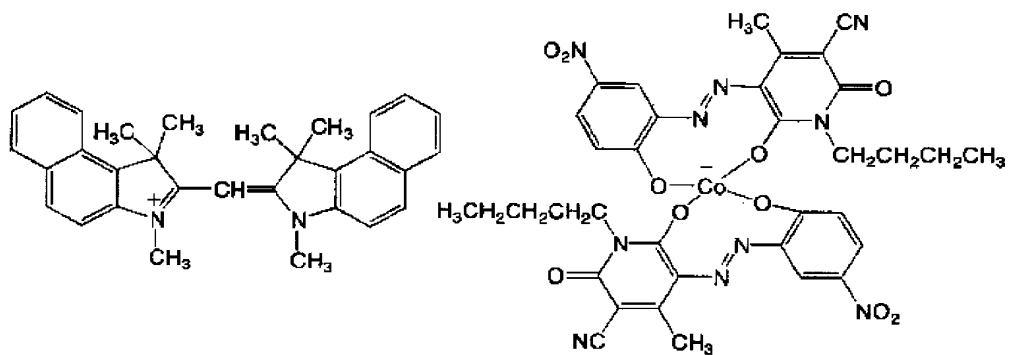
[0022] 化学式8:

[化10]



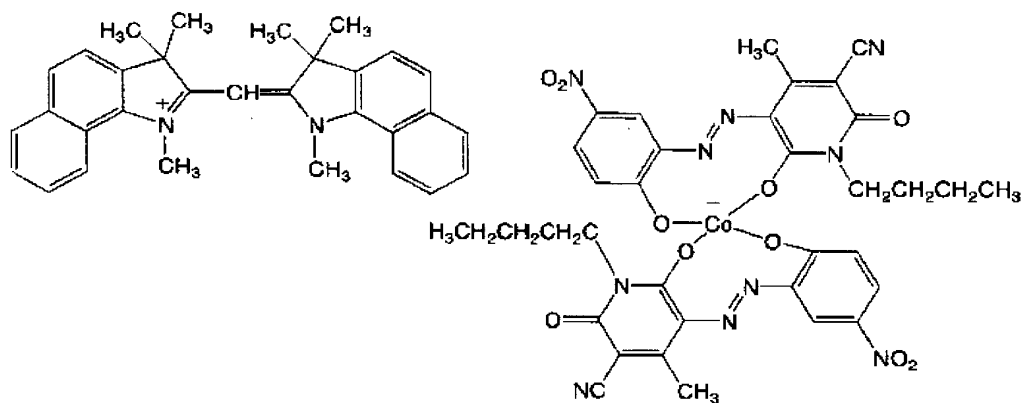
[0023] 化学式9:

[化11]



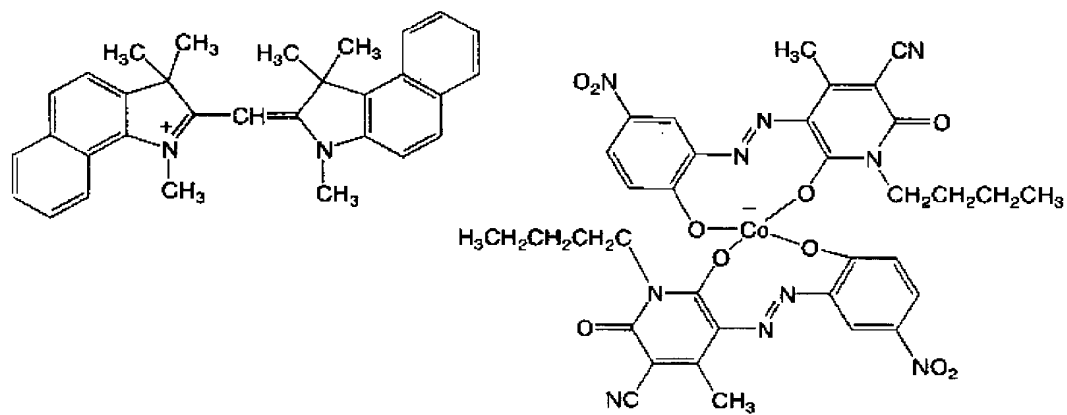
[0024] 化学式10:

[化12]



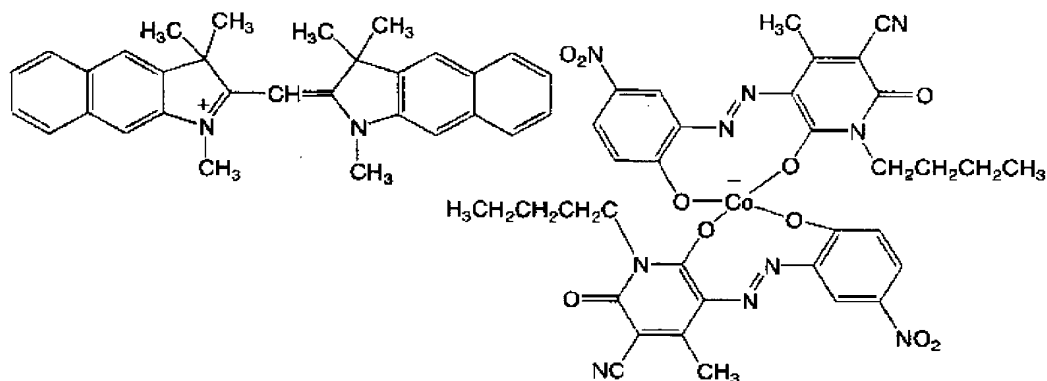
[0025] 化学式11:

[化13]



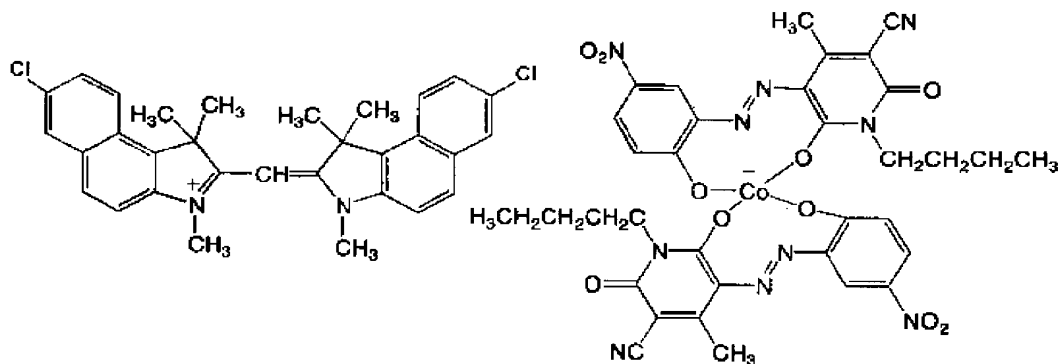
[0026] 化学式12:

[化14]



[0027] 化学式13:

[化15]

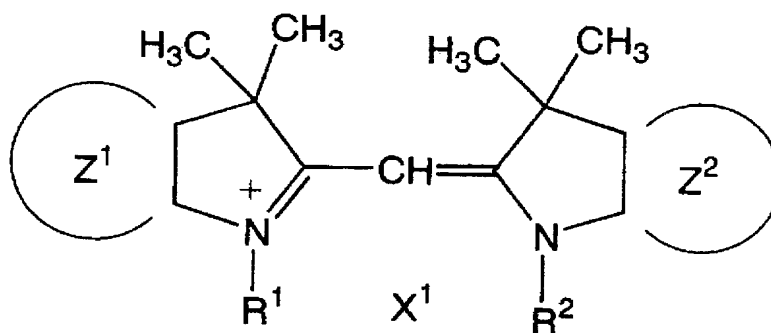


[0028] この発明によるシアニン色素を合成するには、例えば、一般式1に対応する Z^1 、 Z^2 、 R^1 及び R^2 を有する一般式2で表される化合物と、一般式1に対応する R^3 乃至 R^6 を有する一般式3で表される化合物とを反応させることによって、一般式1で表されるこの発明のシアニン色素を好収率で合成することができる。なお、一般式2における X^1 は、例えば、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、弗素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、過塩素酸イオン、磷酸イオン、六弗化磷酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオン、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸

イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオン、テトラシアノキノジメタンイオンなどの有機酸イオンをはじめとする適宜の陰イオンを、また、一般式3における X^2 は、例えば、アルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、キノリニウムイオンなどのオニウムイオンをはじめとする適宜の陽イオンを表す。

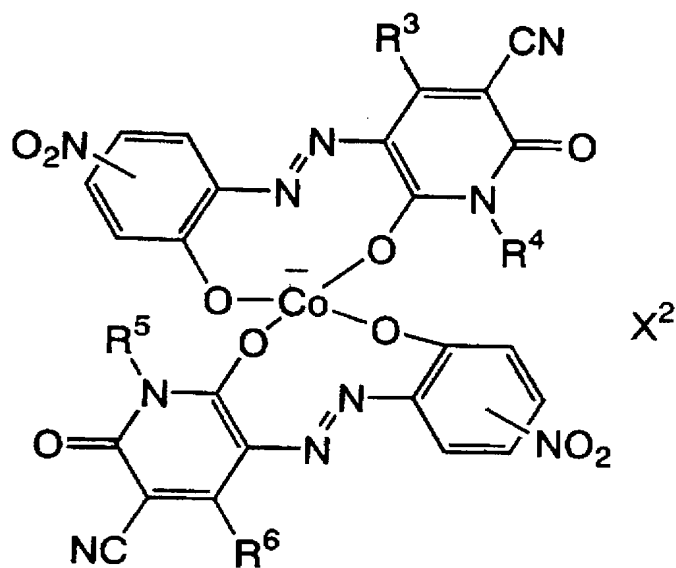
[0029] 一般式2:

[化16]



[0030] 一般式3:

[化17]



[0031] 合成に当たっては、反応容器に一般式2及び3で表される化合物をそれぞれ適量

とり、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

[0032] 溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、オクタン、石油ベンジン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリエチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは組み合わせて用いられる。

[0033] 溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で100倍まで、通常、5乃至50倍にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、5時間以内に完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができ

る。この発明によるシアニン色素は、この方法によるか、この方法に準じて所望量を製造することができる。なお、一般式2及び3で表される化合物は、例えば、速水正明監修、『感光色素』、1997年10月17日、産業図書株式会社発行、24乃至30頁などに記載された方法に準じて得ることができ、市販品がある場合には、必要に応じて、これを精製して用いればよい。

[0034] 斯くして得られるシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるけれども、通常、使用に先立って、例えば、溶解、分液、傾斜、濾過、抽出、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組み合わせて適用される。シアニン色素の種類や用途にもよるけれども、高純度の有機色素化合物を必要とする、例えば、情報記録や太陽光発電などへ適用する場合には、使用に先立って、例えば、蒸留、昇華、結晶化などの方法により精製しておくのが望ましい。

[0035] この発明によるシアニン色素は、既述したとおり、溶液状態において400nmより長波長、通常、430乃至550nm付近の紫乃至緑色域に主たる吸収極大を有し、吸収極大波長における分子吸光係数(以下、吸収極大波長における分子吸光係数を「 ϵ 」と略記することがある。)も 1×10^4 以上、通常、 5×10^4 以上と大きいことから、斯かる波長域の可視光を効率良く吸収する。しかも、この発明によるシアニン色素は、例えば、情報記録、太陽光発電をはじめとする諸分野で頻用される、例えば、アミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮するうえに、200℃を越える融点及び分解点を示すなど、熱特性にも優れている。周知のとおり、有機化合物における融点、分解点は熱特性の重要な指標の一つとされており、融点、分解点が高いものほど熱安定性が大きいとされている。ちなみに、シアニン色素などの有機化合物の融点、分解点は、例えば、汎用の示差走査熱量分析(以下、「DSC分析」と略記する。)により決定することができる。然して、この発明のシアニン色素は、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として、例えば、情報記録、印刷、印刷回路、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装

用品、保健用品、農業資材をはじめとする多種多様の分野において極めて有用である。

[0036] すなわち、この発明によるシアニン色素は、情報記録の分野において、写真用材として有用であるとともに、短波長の可視光を吸収し、光カード、製版、熱転写記録、感熱記録などに用いられる重合性化合物や重合開始剤などを増感することによって、重合を促進するための増感剤又は光熱交換剤として有用である。この発明のシアニン色素の多くは、その吸収極大波長が、例えば、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・ネオンレーザーなどの気体レーザー、CdS系レーザーなどの半導体レーザー、分布帰還型若しくはブラッグ反射型Nd-YAGレーザーなどの固体レーザーをはじめとする、波長500nm付近、詳細には、450乃至550nmに発振線を有する汎用可視レーザーの発振波長に近接していることから、斯かる可視レーザーや、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプなどを露出光源とする光重合性組成物の光増感剤として、例えば、薄膜ホログラム、体積ホログラムなどの情報記録の分野や、オフセット製版、グラビア製版、スクリーン製版、ダイレクト製版、デジタルダイレクト製版、フレキソ製版などの印刷の分野、エッチングレジストインキ、鍍金レジストインキ、溶剤レジストインキ、文字インキなどの印刷回路の分野、複写機、ファクシミリ、プリンターなどの電子写真の分野、光表面実装技術(光SMT)、自己形成接続技術(光ソルダリング)などの光配線の分野、さらには、塗料、接着剤、包装材料、歯科形成材料の諸分野において極めて有用である。

[0037] 増感剤としての別の用途として、例えば、太陽光発電の分野において、この発明によるシアニン色素を色素増感型湿式太陽電池の半導体電極へ担持せしめるときには、短波長の可視光に対する半導体電極の感度が向上し、太陽電池の光電変換効率を著明に改善することができる。この発明によるシアニン色素は、自然光、人工光などの環境光に対して実用上支障のない耐光性を発揮することから、この発明によるシアニン色素を光増感剤として用いる太陽電池は、長時間用いても、光増感剤に起因する起電力の低下を招来し難い実益がある。

[0038] 電気通信器具、電気機械器具、光学器具の分野においては、この発明によるシアニン色素をフィルター用材として、例えば、撮像管、半導体受光素子、光ファイバー

などへ適用するときには、可視光に由来する雑音や、輻射される熱線などにより周囲の温度が上昇するのを低減したり、視感度を所望のレベルに調節することができる実益がある。フィルター用材としての別の用途としては、農業資材の分野において、例えば、温室用のガラス板や、シート若しくはフィルム状に形成したビニルハウス用プラスチック基材へ塗布することによって、果樹、穀物、野菜、花卉をはじめとする観賞植物、園芸植物、食用植物、薬用植物などの有用植物へ到達する光の波長分布を調節し、植物の生育を制御することができる。

[0039] 以上の用途に加えて、この発明によるシアニン色素と、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の材料の1又は複数とともに、遮光剤、熱線遮断剤、断熱剤、保温蓄熱剤などとして衣料一般、とりわけ、保温蓄熱繊維や、紫外線、可視光、赤外線などによる偵察に対して擬装性能を有する繊維を用いる衣料や、衣料以外の、例えば、ドレープ、プリーツ、シャーリング、レース、ケースメント、プリント、ベネチアン・ブラインド、ロール・スクリーン、ローマン・シェード、シャッター、のれん、毛布、布団、布団地、布団カバー、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、ウインドガラス、窓ガラス、建造物、車輛、電車、船舶、航空機などの内装材などの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷き、靴の内張り地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ、照明装置やブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、電界発光ディスプレイなどを用いる情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンバイザー、サンルーフ、ガスレンジ、電気レンジ、電子レンジ、オーブンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収容するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、不必要な温度変化や、過剰な可視光が病因となる眼精疲労、視細胞の老化、白内障をはじめとする生物や物品の障害や不都合を防止したり、低減することができるだけでなく、物品の色度、色調、色彩、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望のレベルに維持したり、所望の色バランスに整えることができる実益がある。なお、この発明のシアニン色素は、可視光を吸収する従来公知の有機色素化合物と同様に、改竄防止用インキ、改竄・偽造防止用バーコードインキ、吸光インキ、吸光塗料、

写真やフィルムの位置決め用マーキング剤、プラスチックをリサイクルする際の仕分け用染色剤、PETボトルを成形加工する際のプレヒーティング助剤、さらには、可視光に感受性があるとされている腫瘍一般を治療するための医薬品の有効成分や、有効成分の働きを助ける成分として有用である。

[0040] この発明によるシアニン色素は、自然光、人工光などの環境光に対して著明な耐光性を有するけれども、この発明によるシアニン色素を上記したごとき用途へ供するに当たって、例えば、レーザー光などの照射に伴って発生することある一重項酸素などによるシアニン色素の退色、劣化、変性、変質、分解などを抑制する目的で、必要に応じて、いわゆる、耐光性改善剤(クエンチャー)の1又は複数を併用する使用態様を除外するものでは決してない。この発明によるシアニン色素と併用する耐光性改善剤としては、例えば、同じ特許出願人による再公表特許WO00/075111号公報、社団法人色材協会編集、『色材工学ハンドブック』、初版、1, 274乃至1, 282頁、株式会社朝倉書店、1989年11月25日発行、新海正博ら『染料と薬品』、第37巻、第7号、185乃至197頁(1992年)などに記載されているアミン化合物、カロチン化合物、スルフィド化合物、フェノール化合物や、アセチルアセトナートキレート系、サリチルアルデヒドオキシム系、ジインモニウム系、ジチオール系、チオカテコナールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオ- α -ジケトンキレート系、ホルマザン系の遷移金属キレートをはじめとする金属錯体が挙げられ、必要に応じて、これらは組み合わせて用いられる。このうち、この発明によるシアニン色素の耐光性を著明に改善する点と、この発明によるシアニン色素との混合状態において、良好なアモルファス固体を実現する点で、ホルマザン系、ジチオール系の金属錯体が特に好ましい。用途にもよるけれども、併用する耐光性改善剤の量としては、シアニン色素に対して、通常、1質量%以上、好ましくは、3乃至30質量%の範囲で加減する。耐光性改善剤を併用する場合、この発明のシアニン色素は、あらかじめ耐光性改善剤と均一に混合し、液状、半固状又は固状の組成物の形態で目的とする物品へ適用するか、あるいは、物品におけるシアニン色素と耐光性改善剤との配合割合が所定の範囲になるように加減しながら、それぞれを液状、半固状又は固状にして目的とする物品へ個別に適用する。

[0041] 以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

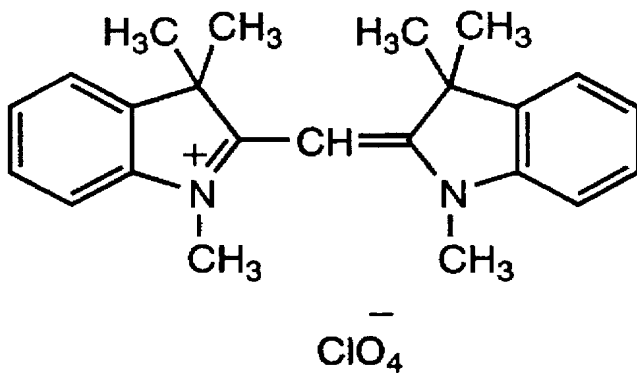
[0042] 実施例1

シアニン色素

反応容器にアセトニトリルを20mlとり、化学式14で表される化合物2gと、化学式15で表される化合物3.5gとを加え、20分間加熱還流して反応させた。反応混合物から溶剤を留去した後、エタノールを適量加え、さらに30分間加熱還流し、冷却したところ、化学式1で表されるこの発明によるシアニン色素の輝暗紫色結晶が3.9g得られた。

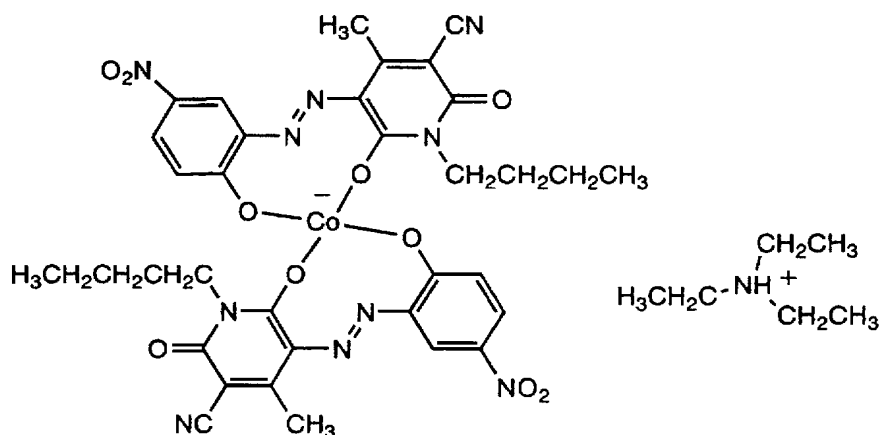
[0043] 化学式14:

[化18]



[0044] 化学式15:

[化19]



[0045] 結晶の一部をとり、熱特性として、DSC分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は245℃付近に融点と区別できない分解点を示した。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長447nm付近の紫乃至青色域に主たる吸収極大を示した($\epsilon = 6.94 \times 10^4$)。さらに、常法により20℃における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素は、N, N-ジメチルホルムアミド、メタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール(以下、「TFP」と略記する。)、エチルメチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。なお、クロロホルム-d溶液における本例のシアニン色素の ^1H -核磁気共鳴スペクトル(以下、「 ^1NMR -スペクトル」と略記する。)を測定したところ、化学シフト δ (ppm、TMS)が0.51(t, 6H)、0.83(m, 4H)、0.97(m, 4H)、1.64(s, 12H)、2.93(s, 6H)、3.38(s, 6H)、3.62(t, 4H)、5.40(s, 1H)、6.82(d, 2H)、7.26乃至7.49(m, 8H)、8.00(d, 2H)及び9.12(s, 2H)の位置にピークが観察された。ちなみに、化学式14で表される原料化合物は、可視領域において、本例のシアニン色素とほぼ同様の吸光特性を有していたものの、本例のシアニン色素より有意に低い、210℃付近に融点と区別できない分解点を示した。

[0046] 本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気

通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

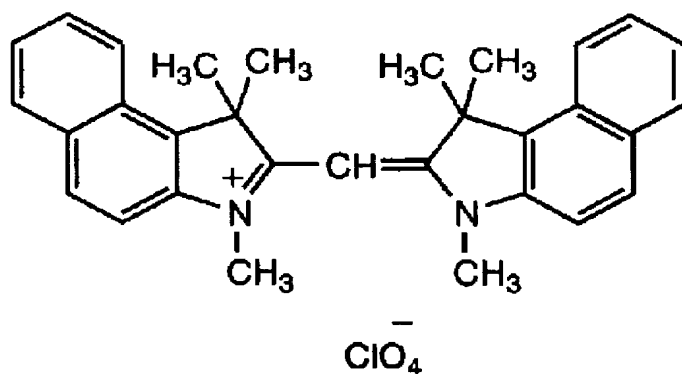
[0047] 実施例2

シアニン色素

化学式14で表される化合物に代えて化学式16で表される化合物を用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式9で表されるこの発明によるシアニン色素の暗緑色結晶が得られた。

[0048] 化学式16:

[化20]



[0049] 結晶の一部をとり、熱特性として、DSC分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は305℃付近に融点と区別できない分解点を示した。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長473nm付近の紫乃至青色域に主たる吸収極大を示した($\epsilon = 9.03 \times 10^4$)。さらに、常法により20℃における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素は、N, N-ジメチルホルムアミド、メタノール、TFP、エチルメチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。なお、クロロホルム-d溶液における本例のシアニン色素の¹NMR-スペクトルを測定したところ、化学シフト δ (ppm, TMS) が0.48 (t, 6H)、0.73乃至0.8

5(m, 4H)、0.91乃至1.00(m, 4H)、1.94(s, 12H)、2.85(s, 6H)、3.50(s, 6H)、3.57(t, 4H)、5.62(s, 1H)、6.83(d, 2H)、7.51乃至7.61(m, 4H)、7.70(t, 2H)、7.97乃至8.02(m, 6H)、8.11(d, 2H)及び9.11(s, 2H)の位置にピークが観察された。ちなみに、化学式16で表される原料化合物は、可視領域において、本例のシアニン色素とほぼ同様の吸光特性を有していたものの、本例のシアニン色素より有意に低い、270℃付近に融点と区別できない分解点を示した。

[0050] 本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

[0051] この発明によるシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、例えば、上記した以外の化学式1乃至13で表されるものを含めて、いずれも、実施例1及び2の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を得ることができる。

[0052] 実験例

シアニン色素の耐光性

実施例1又は2の方法により得た、化学式1及び9で表されるシアニン色素のいずれかを15mgとり、3mlのTFPへ加え、室温下にて超音波を5分間印加して溶解させた。常法により、研磨したガラス基板(5cm×5cm)の片面へ溶液を均一に滴下し、基板を1,000rpmで1分間回転させることによって基板上へ均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させることによって、ガラス基板上へこの発明によるシアニン色素の薄膜を形成させた。

[0053] 次いで、吸収極大波長(約450nm)におけるシアニン色素の透過率(T_0)を薄膜状態で測定した後、ガラス基板から一定間隔を隔てて7.5kWキセノンランプを固定し、基板へ冷風を送風しながらキセノンランプへ5.5時間露光した(基板表面における光照射エネルギー180W/m²)。その後、直ちに、吸収極大波長における透過率(T)を再度測定し、斯くして得られた透過率T及び T_0 を数1へ代入して色素残存率(%)

を計算した。併行して、化学式14で表されるシアニン色素のみにより形成した薄膜(対照1)と、化学式16で表されるシアニン色素のみにより形成した薄膜(対照2)と、化学式14で表されるシアニン色素と、耐光性改善剤としての、化学式15で表される等モルのアゾ金属錯体とにより形成した薄膜(対照3)と、化学式16で表されるシアニン色素と、耐光性改善剤としての、化学式15で表される等モルのアゾ金属錯体とにより形成した薄膜(対照4)とにつき、これらを上記と同様に処置し、吸収極大波長における透過率をそれぞれ測定して対照とした。結果を表1に示す。

[0054] [数1]

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

[0055] [表1]

シアニン色素	耐光性改善剤	色素残存率(%)	備 考
化学式1	無 添 加	99.3	本発明
化学式9	無 添 加	99.5	本発明
化学式14	無 添 加	29.3	対 照1
化学式14	化学式15	91.7	対 照2
化学式16	無 添 加	30.1	対 照3
化学式16	化学式15	92.2	対 照4

[0056] 表1の結果に見られるとおり、化学式14又は16で表される類縁化合物のみにより構成した対照1及び3の薄膜においては、僅か5.5時間の露光によって著量のシアニン色素が変化し、それぞれ、当初の吸光能が29.3%及び30.1%にまで低下した。化学式14及び16で表される類縁化合物のいずれかと化学式15で表されるアゾ金属錯体とにより構成した対照2及び4の薄膜は、対照1及び3の薄膜ほどではないものの、同様の露光によって当初の吸光能がそれぞれ91.7%及び92.2%にまで低下した。これに対して、化学式1又は9で表されるこの発明のシアニン色素により構成した薄膜は、同様に露光させても、それぞれ、99.3%及び99.5%という色素残存率に見られるように、吸光能が殆ど低下しなかった。

[0057] これらの実験結果は、特定の構造を有する、モノメチン系シアニン色素の陽イオンとアゾ金属錯体の陰イオンとが一体に結合してなるこの発明のシアニン色素が、特定のアゾ金属錯体による陰イオン以外の陰イオンを対イオンとする、例えば、化学式14及び16で表される類縁化合物や、斯かる類縁化合物と、例えば、化学式15で表されるアゾ金属錯体との単なる混合物などと比較して、可視領域における耐光性が格段に優れているものであることを物語っている。

産業上の利用可能性

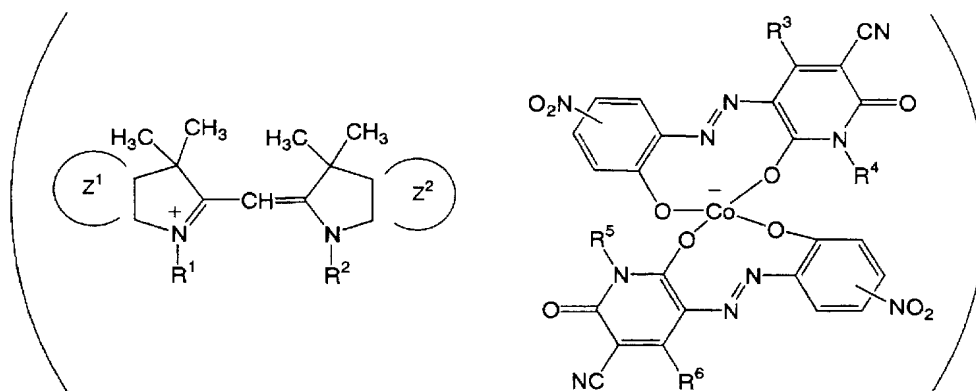
[0058] 叙上のごとく、この発明は、文献未記載の全く新規なシアニン色素の創製に基づくものである。この発明のシアニン色素は耐光性に優れ、短波長の可視光を効率良く吸収するとともに、諸種の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮し、熱特性にも優れていることから、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、健康用品、農業資材をはじめとする多種多様の分野において極めて有用である。

請求の範囲

- [1] 一般式1で表され、かつ、溶液状態において波長400nmより長波長に主たる吸収極大を示すシアニン色素。

一般式1:

[化20]



(一般式1において、Z¹及びZ²は互いに同じか異なる単環式又は縮合多環式の芳香環を表し、それらの芳香環は置換基を有していてもよい。R¹乃至R⁶は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09B69/02, 23/00, 45/14, 45/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09B69/02, 23/00, 45/14, 45/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/44374 A1 (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 21 June, 2001 (21.06.01), & EP 1178083 A1 & EP 1429324 A1 & US 2003/181727 A1	1
A	WO 98/29257 A1 (TDK Corp.), 09 July, 1998 (09.07.98), & EP 887202 A1 & US 6168843 B1	1
A	WO 02/50210 A1 (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 27 June, 2002 (27.06.02), & EP 1347030 A1 & US 2003/64322 A1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April, 2005 (28.04.05)

Date of mailing of the international search report

24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C09B69/02, 23/00, 45/14, 45/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C09B69/02, 23/00, 45/14, 45/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/44374 A1 (株式会社林原生物化学研究所) 2001. 06. 21 & EP 1178083 A1 & EP 1429324 A1 & US 2003/181727 A1	1
A	WO 98/29257 A1 (ティーディーケー株式会社) 1998. 07. 09 & EP 887202 A1 & US 6168843 B1	1
A	WO 02/50210 A1 (株式会社林原生物化学研究所) 2002. 06. 27 & EP 1347030 A1 & US 2003/64322 A1	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 2005

国際調査報告の発送日

24. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443